

1



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>B41M 5/00, D21H 19/58</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/00776</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 9. Januar 1997 (09.01.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/02526		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 11. Juni 1996 (11.06.96)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 22 399.3      21. Juni 1995 (21.06.95)      DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b>			
<b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LEUBE, Hartmann, F. [DE/DE]; Marschnerstrasse 12, D-67061 Ludwigshafen (DE). LAWRENZ, Dirk [DE/DE]; Waldstrasse 22, D-67133 Maxdorf (DE). SCHWARZENBACH, Elmar [DE/DE]; Limburgstrasse 7, D-67354 Römerberg (DE).			
<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
<b>(54) Title:</b> USE OF PAPER-COATING MATERIALS WITH HIGH BUTADIENE CONTENT IN OFFSET PRINTING			
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG VON PAPIERSTREICHMASSEN MIT HOHEM BUTADIENGEHALT IM OFFSETDRUCK			
<b>(57) Abstract</b> <p>The proposed process for printing paper using offset printing is characterised in that the paper is coated with a paper-coating material containing a binder with a butadiene content of at least 65 wt. % as a proportion of the binder.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zum Bedrucken von Papieren durch Offsetdruck, dadurch gekennzeichnet, daß die Papiere mit einer Papierstreichmasse beschichtet sind, welche ein Bindemittel mit einem Butadiengehalt von mindestens 65 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, enthält.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verwendung von Papierstreichmassen mit hohem Butadiengehalt im  
Offsetdruck

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von Papieren  
durch Offset-Druck.

10 Beim Offsetdruck handelt es sich um ein Flachdruckverfahren, bei  
dem die Druckform an den druckenden Stellen farbaufnahmefähig und  
hydrophob und an den nicht druckenden Stellen hydrophil ist.  
Infolge des ständigen Feuchtens der Druckform mit Wasser bleiben  
die nicht druckenden Stellen farbabstoßend.

15

Beim Offsetdruck gelangt im Gegensatz zu anderen Druckverfahren  
ständig Wasser auf das zu bedruckende Papier.

Die zu bedruckenden Papiere sind im allgemeinen mit einer Papier-  
20 streichmasse beschichtet.

Aufgrund der Besonderheiten des Offsetdruckverfahrens stellen  
sich auch besondere Anforderungen an das zu bedruckende Papier  
bzw. die Papierstreichmasse.

25

Aufgrund der ständigen Zufuhr von Wasser ist es erforderlich, daß  
Wasser durch die Papierstreichmasse aufgenommen und so aus dem  
Druckbereich ständig entfernt wird.

30 Beim Offsetdruck auf gestrichenen, d.h. mit Papierstreichmassen  
beschichteten Papieren tritt häufig ein für dieses Druckverfahren  
spezifisches Problem der Druckungleichmäßigkeit auf, welches in  
Fachkreisen als "Mottling" bezeichnet wird. Es gehört bis heute  
zu den ungelösten Problemen auf diesem Gebiet und beschäftigt in  
35 gleicher Weise Papierhersteller und Drucker. Bei diesem Phänomen  
handelt es sich um einen Effekt, der speziell beim Mehrfarbenoff-  
setdruck in den sogenannten Halbtönen vorkommt und als eine Art  
Wolkigkeit im Farbeindruck erscheint. Die Ungleichmäßigkeit in  
der Druckwiedergabe kommt ganz offensichtlich dadurch zustande,  
40 daß auf dem Papier die Druckfarbe an manchen Stellen besser, an  
anderen Stellen weniger gut angenommen wird.

Die Ursachen dieser ungleichmäßigen Farbannahme im Offsetdruck-  
verfahren sind bis heute nicht eindeutig geklärt.

45

## 2

Bei Verringerung des Bindemittelanteils in den Papierstreichmassen erhält man zwar deutlich porösere Beschichtungen, die den vorgenannten Nachteil in geringerem Umfang aufweisen, jedoch sind dann die Pigmente in den Papierstreichmassen ungenügend gebunden.

- 5 Beim Druckvorgang kommt es zum Ausbrechen aus den Beschichtungen unter der Einwirkung der hochviskosen, klebrigen Druckfarben. Dieses Phänomen wird als Rupfen oder genauer als Strichrupfen bezeichnet.

- 10 Aus EP-A-408 099 waren Bindemittel mit einem Butadiengehalt von 0 bis 100 Gew.-% bekannt. Bindemittel mit einem Butadiengehalt von ca. 36 Gew.-% wurden gemäß den Beispielen in Papierstreichmassen verwendet.

- 15 Aus Styrene Butadiene Latex Design and its effect in Paper Applications, R. Groves (Tagungsband Paper Week, 13-15.03.1984 in Bristol) ist bekannt, daß der Butadiengehalt in Bindemitteln für Papierstreichmassen üblicherweise 30 bis 45 Gew.-% beträgt.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, den obigen, beim Offset-Druck auftretenden Mängeln abzuhelpen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Bedrucken von Papieren durch Offset-Druck, dadurch gekennzeichnet, daß die Papiere mit einer

- 25 Papierstreichmasse beschichtet sind, welche ein Bindemittel mit einem Butadiengehalt von mindestens 65 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, enthalten, gefunden.

Die weiteren Ausführungen betreffen bevorzugte Ausführungsformen

- 30 des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Papierstreichmassen enthalten neben Pigmenten als wesentlichen Bestandteil ein Bindemittel. Bei dem Bindemittel handelt es sich um ein ionisch oder vorzugsweise radikalisch poly-

- 35 merisiertes Polymer mit einem Butadiengehalt von mindestens 65 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 74 Gew.-%.

Das Polymer kann sich insbesondere aus folgenden Monomeren zusammensetzen:

40

- |    |   |            |  |
|----|---|------------|--|
| 65 | - | 100 Gew.-% | Butadien   |
| 0  | - | 35 Gew.-%  | C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> Alkyl(methacrylate oder Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen (kurz Hauptmonomere genannt), |
| 0  | - | 15 Gew.-%  | ethylenisch ungesättigte Säuren, Säureanhydride  |
| 45 |   |            | oder Amide (kurz Hilfsmonomere genannt) und  |
| 0  | - | 30 Gew.-%  | weitere Monomere.  |

3

Bevorzugt besteht das Polymer aus

- 65 - 99,5 Gew.-% Butadien
- 0 - 34,5 Gew.-% Hauptmonomere
- 5 0,5 - 15 Gew.-% Hilfsmonomere und
- 0 - 30 Gew.-% weitere Monomere.

Besonders bevorzugt besteht das Polymere aus

- 10 74 - 95 Gew.-% Butadien
- 0 - 25 Gew.-% Hauptmonomere
- 1 - 8 Gew.-% Hilfsmonomere und
- 0 - 5 Gew.-% weitere Monomere.

15 Ganz besonders bevorzugt besteht das Polymer aus

- 79 - 90 Gew.-% Butadien
- 9 - 20 Gew.-% Hauptmonomere
- 1 - 8 Gew.-% Hilfsmonomere und
- 20 0 - 5 Gew.-% weitere Monomere.

Als Hauptmonomere genannt seien z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat sowie  $\alpha$ -Methylstyrol und Styrol.

25

Besonders bevorzugt sind Styrol und n-Butylacrylat.

Als Hilfsmonomere kommen z.B. ungesättigte Carbonsäuren und/oder deren Amide und/oder Anhydride, wie beispielsweise Acrylsäure, 30 Acrylamid, Methacrylsäure, Methacrylamid oder Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäuren oder Acrylamidopropansulfonsäure und deren wasserlösliche Salze in Betracht.

35 Weitere Monomere sind z.B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinyl-ester von Carbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylstearat und Vinylaurat, radikalisch polymerisierbare Olefine z.B. Ethylen und Vinyl- oder Vinylidenhalogene wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

40

Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) der Polymeren beträgt vorzugsweise -80 bis +25, besonders bevorzugt bis -80 bis 0 und ganz besonders bevorzugt -70 bis -6°C. Die  $T_g$  kann nach Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser II) 1, 123 (1956) aus den  $T_g$  der Monomeren be-

45 rechnet werden.

Vorzugsweise wird das Polymer durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Man erhält dabei eine wäßrige Dispersion von dispergierten Polyteilchen. Die Teilchengröße kann durch einfache Maßnahmen, wie Variation der Emulgatormenge oder der Rührerleistung in der gewünschten Größe eingestellt werden. Insbesondere kann zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat, d.h. eine Polymerdispersion, in der die dispergieren Polymerteilchen eine Teilchengröße z.B. von 20 bis 50 nm haben, vorgelegt werden.

Die schließlich erhaltenen Dispersionen weisen in der Regel zahlenmittlere Teilchengrößen im Bereich von 10-1000 nm auf, insbesondere 20-500 nm, besonders bevorzugt 50 bis 200 nm, ganz besonders bevorzugt 100 bis 160 nm. Es können auch bimodale und multimodale Teilchengrößenverteilungen von Vorteil sein.

15

Bei der Polymerisation können übliche radikalische Polymerisationsinitiatoren verwendet werden.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, z.B. Alkalimetallperoxodisulfate, Dibenzoylperoxid,  $\gamma$ -Butylperpivalat, t-Butylper-2-ethylhexanoat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, Cumolhydroperoxid, als auch um Azoverbindungen wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, handeln.

Geeignet sind auch kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z.B. tert.-Butylhydroperoxid und das Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure. Ferner eignen sich kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, enthalten, z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriummetabisulfit und anstelle von Wasserstoffperoxid tert.-Butylhydroperoxid oder Alkalimetallperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfate angewendet werden. In der Regel beträgt die Menge der eingesetzten radikalischen Initiatorsysteme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren 0,1 bis 3 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Ammonium- und/oder Alkalimetallperoxodisulfate für sich oder als Bestandteil kombinierter Systeme als Initiatoren

eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Natriumperoxodisulfat verwendet.

Die Art und Weise, in der das radikalische Initiatorsystem im Verlauf der erfindungsgemäßen radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

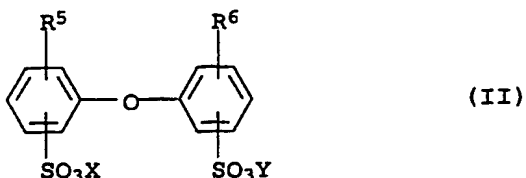
Im Falle der Emulsionspolymerisation können üblicherweise bekannte ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren verwendet werden.

20

Als derartige grenzflächenaktive Substanzen kommen prinzipiell die als Dispergiermittel üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide und Emulgatoren in Betracht. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als begleitende Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 liegen. Selbstverständliche müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächeaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als begleitende grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest:

C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>).

Weitere geeignete Dispergiermittel sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetall-  
15 ionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium  
20 besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R<sup>5</sup> ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder R<sup>5</sup> ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise  
25 Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.  
30

Die Dispersionen können auch unter Verwendung eines Schutzkolloids zusätzlich zu vorhandenem Emulgator oder unter Verzicht auf Emulgator, hergestellt werden, wobei die Menge des Schutzkolloids bis zu 100 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen  
35 auf die Menge der eingesetzten Monomere betragen kann.

Verfahrenstechnisch kann dieses Schutzkolloid vollständig oder zum Teil, zeitgleich oder zeitversetzt, mit den Monomeren gemeinsam oder getrennt, zugegeben werden; dabei kann es von Vor-  
40 teil sein, bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf Monomere, Schutzkolloid in wäßriger Lösung vorzulegen.

Als natürliche Schutzkolloide seien Stärke, Kasein, Gelatine und Alginat, als modifizierte Naturprodukte Hydroxyethylcellulose,  
45 Methylcellulose und Carboxymethylcellulose sowie kationisch modifizierte Stärke erwähnt. Geeignete synthetische Schutzkolloide schließen Polyacrylsäure und deren Salze, Polyacrylamide, wasser-



## 7

lösliche Acrylsäurecopolymere, wasserlösliche Acrylamidcopolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole und teilverseifte Polyvinylalkohole ein.

- 5 Hierbei kann es von Vorteil sein, wenn ein Teil des Schutzkolloids auf das Polymer aufgepfropft wird.

- Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 95, vorzugsweise 75 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl  
10 nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden.  
15 Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in  
20 reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt.

- 25 Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation auch unter erhöhtem oder reduziertem Druck erfolgen.

- Bei der Emulsionspolymerisation können auch molekulargewichtsregelnde Substanzen, kurz Regler genannt, wie beispielsweise tert.-  
30 Dodecylmercaptan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Trichlorbrommethan, Butylmercaptan, Allylalkohol, Poly-THF-bis-thiol, Mercaptoethanol, Acetylaceton, Thioglykolsäure oder Thioglykolsäureester eingesetzt werden. Vorzugsweise werden derartige  
35 Substanzen im Gemisch mit den zu polymerisierenden Monomeren dem Reaktionsgemisch zugegeben. Der Anteil der molekulargewichtsregelnden Substanzen beträgt vorzugsweise 0 bis 2, besonders bevorzugt 0-1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0-0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

- 40 Die wäßrigen Polymerdispersionen des Polymeren werden in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-% hergestellt.

## 8

Die Dispersion können übliche Hilfsstoffe wie Ätzkali, Ammoniak oder Ethanolamin als Neutralisationsmittel, Siliconverbindungen als Entschäumer, Biozide sowie Siliconöle oder Wachse zur Absenkung der Klebrigkeit enthalten.

5

Die Papierstreichmassen enthalten das Polymere als Bindemittel, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Pigmentgehalt der Papierstreichmassen (Angabe bezieht sich auf Polymer als solche nicht auf die

10 Dispersion).

Üblicherweise stellen Pigmente die Hauptkomponente der Papierstreichmassen dar. Häufig verwendete Pigmente sind beispielsweise Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfoaluminat, Kaolin,

15 Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide oder Streichclay.

Weiterhin können die Papierstreichmassen übliche Dispergiermittel enthalten. Geeignete Dispergiermittel sind Polyanionen, beispielsweise von Polyphosphorsäuren oder von Polyacrylsäuren

20 (Polysalze), welche üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentmenge, enthalten sind.

Außerdem können die Papierstreichmassen sogenannte "Co-Binder" enthalten. Als natürliche Cobinder seien Stärke, Kasein, Gelatine und Alginat, als modifizierte Naturprodukte Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose und Carboxymethylcellulose sowie kationisch modifizierte Stärke erwähnt. Es können aber auch übliche synthetische Cobinder, z.B. auf Vinylacetat- oder Acrylatbasis, verwendet werden.

30

Diese können in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentmenge enthalten sein.

Zur Herstellung der Papierstreichmasse werden die Bestandteile in bekannter Weise gemischt, wobei das Polymere im allgemeinen in Form der wäßrigen Dispersion verwendet wird.

35

Der Gehalt an Wasser in der Papierstreichmasse wird üblicherweise auf 40 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Papierstreichmasse, eingestellt.

40

Die Papierstreichmasse kann nach üblichen Verfahren auf die zu beschichtenden Papiere aufgebracht werden (vgl. Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 17,

45 S. 603 ff).

Als zu beschichtende Papiere kommen Papiere unterschiedlichster Dicken, auch Karton u.ä. in Betracht.

Die Papiere sind vorzugsweise mit 2 g (m<sup>2</sup>) bis 50 g (m<sup>2</sup>) der 5 Papierstreichmasse (trocken) beschichtet.

Die beschichteten Papiere werden im bekannten Offset-Druckverfahren bedruckt. Die bedruckten Papiere zeigen allenfalls nur ein geringes "Mottling". Das Druckbild ist gleichmäßig.

10

Beispiele

Herstellung von Dispersion auf Basis Styrol-Butadien

15 Dispersion 1 (D1)

Vorlage:

17,0 kg vollentionisiertes Wasser

20 2,14 kg Polystyrolsaatdispersion (Festgehalt 35 %, Teilchengröße: 38 nm, stabilisiert mit 10 % Arylsulfonat (Dodecylbenzolsulfonsäurenatriumsalz))

5 % von Zulauf 1

25 % von Zulauf 2

25 Zulauf 1:

18,6 kg vollentionisiertes Wasser

42,5 kg Butadien

5,0 kg Styrol

1,75 kg Acrylsäure

30 1,5 kg Acrylamid, 50 %ig in Wasser

0,3 kg t-Dodecylmercaptan

2,50 kg Natriumlaurylsulfat, 15 %ig in Wasser

Zulauf 2:

35 0,4 kg Natriumpersulfat

7,0 kg vollentionisiertes Wasser

Die Vorlage wurde auf 85°C erhitzt und 15 min anpolymerisiert.

Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 während 7 Stunden und

40 gleichzeitig mit Zulauf 1 beginnend Zulauf 2 während 7,5 Stunden zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden bei 85°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine Dispersion mit Teilchengröße (Malvern Autosizer) 146 nm und 50 % Feststoffgehalt. Die Glasstemperatur betrug -65°C.

45

## 10

## Dispersion 2 (D2)

## Vorlage:

- 17,0 kg vollentionisiertes Wasser  
5 2,14 kg Polystyrolsaatdispersion (Festgehalt 35 %, Teilchengröße:  
38 nm, stabilisiert mit 10 % Arylsulfonat (Dodecylbenzol-  
sulfonsäurenatriumsalz)  
5 % von Zulauf 1  
25 % von Zulauf 2

10

## Zulauf 1:

- 18,6 kg vollentionisiertes Wasser  
35,0 kg Butadien  
12,5 kg Styrol  
15 1,75 kg Acrylsäure  
1,5 kg Acrylamid, 50 %ig in Wasser  
0,3 kg t-Dodecylmercaptan  
2,50 kg Natriumlaurylsulfat, 15 %ig in Wasser

20 Zulauf 2:

- 0,4 kg Natriumpersulfat  
7,0 kg vollentionisiertes Wasser

Die Vorlage wurde auf 85°C erhitzt und 15 min anpolymerisiert.

- 25 Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 während 7 Stunden und  
gleichzeitig mit Zulauf 1 beginnend Zulauf 2 während 7,5 Stunden  
zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden bei 85°C nachpolymeri-  
siert. Man erhielt eine Dispersion mit Teilchengröße (Malvern  
Autosizer) 153 nm und 50 % Feststoffgehalt. Die Glasktemperatur  
30 betrug -49°C.

## Dispersion 3 (D3)

## Vorlage:

- 35 17,0 kg vollentionisiertes Wasser  
2,14 kg Polystyrolsaatdispersion (Festgehalt 35 %, Teilchengröße:  
38 nm, stabilisiert mit 10 % Arylsulfonat (Dodecylbenzol-  
sulfonsäurenatriumsalz)  
5 % von Zulauf 1  
40 25 % von Zulauf 2

45

## 11

## Zulauf 1:

- 18,6 kg vollentionisiertes Wasser
- 42,5 kg Butadien
- 5,0 kg n-Butylacrylat
- 5 1,75 kg Acrylsäure
- 1,5 kg Acrylamid, 50 %ig in Wasser
- 0,3 kg t-Dodecylmercaptan
- 2,50 kg Natriumlaurylsulfat, 15 %ig in Wasser

## 10 Zulauf 2:

- 0,4 kg Natriumpersulfat
- 7,0 kg vollentionisiertes Wasser

- Die Vorlage wurde auf 85°C erhitzt und 15 min anpolymerisiert. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 während 7 Stunden und gleichzeitig mit Zulauf 1 beginnend Zulauf 2 während 7,5 Stunden zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden bei 85°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine Dispersion mit Teilchengröße (Malvern Autosizer) 147 nm und 50 % Feststoffgehalt. Die Glasstemperatur
- 20 betrug -77°C.

## Dispersion 4 (D4, zum Vergleich)

## Vorlage:

- 25 17,0 kg vollentionisiertes Wasser
- 2,14 kg Polystyrolsaatdispersion (Festgehalt 35 %, Teilchengröße: 38 nm, stabilisiert mit 10 % Arylsulfonat (Dodecylbenzolsulfonsäurenatriumsalz))
- 5 % von Zulauf 1
- 30 25 % von Zulauf 2

## Zulauf 1:

- 18,6 kg vollentionisiertes Wasser
  - 20,0 kg Butadien
  - 35 27,5 kg Styrol
  - 1,75 kg Acrylsäure
  - 1,5 kg Acrylamid, 50 %ig in Wasser
  - 0,3 kg t-Dodecylmercaptan
  - 2,50 kg Natriumlaurylsulfat, 15 %ig in Wasser
- 40

## Zulauf 2:

- 0,4 kg Natriumpersulfat
- 7,0 kg vollentionisiertes Wasser

- 45 Die Vorlage wurde auf 85°C erhitzt und 15 min anpolymerisiert. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 während 5 Stunden und gleichzeitig mit Zulauf 1 beginnend Zulauf 2 während 5,5 Stunden

## 12

zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden bei 85°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine Dispersion mit Teilchengröße (Malvern Autosizer) 143 nm und 50 % Feststoffgehalt. Die Glasstemperatur betrug 11°C.

5

Dispersion 5 (D5, zum Vergleich)

Vorlage:

- 17,0 kg vollentionisiertes Wasser
- 10 2,14 kg Polystyrolsaatdispersion (Festgehalt 35 %, Teilchengröße: 38 nm, stabilisiert mit 10 % Arylsulfonat (Dodecylbenzolsulfonsäurenatriumsalz))
- 5 % von Zulauf 1
- 25 % von Zulauf 2

15

Zulauf 1:

- 18,6 kg vollentionisiertes Wasser
- 20,0 kg Butadien
- 27,5 kg Styrol
- 20 1,75 kg Acrylsäure
- 1,5 kg Acrylamid, 50 %ig in Wasser
- 0,6 kg t-Dodecylmercaptan
- 2,50 kg Natriumlaurylsulfat, 15 %ig in Wasser

25 Zulauf 2:

- 0,4 kg Natriumpersulfat
- 7,0 kg vollentionisiertes Wasser

- Die Vorlage wurde auf 85°C erhitzt und 15 min anpolymerisiert. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 während 5 Stunden und gleichzeitig mit Zulauf 1 beginnend Zulauf 2 während 5,5 Stunden zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden bei 85°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine Dispersion mit Teilchengröße (Malvern Autosizer) 143 nm und 50 % Feststoffgehalt. Die Glasstemperatur betrug 6°C.

Die Zusammensetzung der Polymeren in Gew.-% ist in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt.

40

45

Tabelle 1

Polymer aus	Butadien	Styrol	n-Butylacrylat	Acrylsäure	Acrylamid
D1	85	10	0	3,5	1,5
D2	70	25	0	3,5	1,5
D3	85	0	10	3,5	1,5
D4	40	55	0	3,5	1,5
D5	40	55	0	3,5	1,5

Die Dispersionen wurden als Bindemittel in zwei verschiedenen Papierstreichmassen der folgenden Zusammensetzungen verwendet (Teile sind Gewichtsteile).

5

A)

80 Tle. feinteilige Kreide

20 Tle. feinteiliger Clay

0,7 Tle. Carboxymethylcellulose

10 0,5 Tle. eines Natriumsalzes einer Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 (Polysalz von BASF)

13 Tle. Bindemitteldispersion (D1-D5))

Feststoffgehalt: 70 %

pH-Wert: 8,5 bis 9 (eingestellt mit NaOH)

15

B)

80 Tle. feinteilige Clay

20 Tle. feinteiliger Kreide

2,0 Tle. Streichereistärke

20 0,2 Tle. eines Natriumsalzes einer Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 (Polysalz von BASF)

12 Tle. Bindemitteldispersion (D1-D5)

Feststoffgehalt: 64 %

pH-Wert: 8,5 (eingestellt mit NaOH)

25

Diese Papierstreichmassen wurden auf die folgenden Weisen weiterverarbeitet:

#### Beschichtung I

30

Als Rohpapier wurde ein holzfreies Streichrohrpapier mit einem Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup> verwendet. Der Auftrag der Streichmasse erfolgte beidseitig mit jeweils 12 g/m<sup>2</sup> auf einer Technikumsstreichmaschine (Auftragsverfahren: Walze, Dosierverfahren:

35 Blade) mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min. Die Papierbahn wurde mittels einer IR-Trockeneinheit und Lufttrocknung auf eine Papierfeuchte von 5,0 % eingestellt.

Die Papierbahn wurde durch einmaligen Durchlauf durch einen

40 Superkalander geglättet. Dabei betrug der Liniendruck 250 kN/m, die Bahngeschwindigkeit 300 m/min und die Temperatur 80°C.

#### Beschichtung II

45 Ein weiterer Streichversuch wurde auf einem Rohkarton mit einem Flächengewicht von 250 g/m<sup>2</sup> vorgenommen. Der Auftrag der Streichmasse erfolgte einseitig mit 12 g/m<sup>2</sup> auf einer Technikumsstreich-



15

maschine (Auftragsverfahren: Walze, Dosierverfahren: Blade) mit einer Geschwindigkeit von 600 m/min. Die Kartonbahn wurde mittels einer IR-Trockeneinheit und Lufttrocknung auf eine Feuchte von 6,0 % eingestellt.

5

	Versuche und Vergleichsversuche V	Dispersion	Papierstreichmasse	Beschichtung
10	1	D1	A	I
	V2	D5	A	I
	3	D2	A	I
	V4	D4	A	I
	5	D3	A	I
15	6	D1	B	I
	V7	D5	B	I
	8	D2	B	I
	V9	D4	B	I
20	10	D3	B	I
	11	D1	A	II
	V12	D5	A	II
	13	D2	A	II
25	V14	D4	A	II
	15	D3	A	II

#### Anwendungstechnische Prüfungen

##### A) Farbwegschlag

30

Mit Farbwegschlag wird die Annahme und Trocknung der Druckfarbe auf dem zu bedruckenden Papier bezeichnet. Gewünscht ist ein schneller Farbwegschlag, um so eine möglichst hohe Druckgeschwindigkeit zu erreichen.

35

Die Prüfung erfolgte mit einem Prüfbauprobedruckgerät bei einer Druckgeschwindigkeit von 1 m/s mit einem Liniendruck von 200 N/cm.

40

Die bedruckten Teststreifen wurden 15 s nach dem Drucken mit sogenannten Konterstreifen abgedeckt. Ausgewertet wird die Anfärbung des Konterstreifens, d.h. der Farbübertrag:  
 Viel Farbübertrag = langsames Wegschlagen, wenig Farbübertrag = schnelles Wegschlagen.

45

B)

- a) Bestimmung der Trockenrupffestigkeit mit dem IGT-Probedruckgerät

5 Die Teststreifen wurden mit zunehmender Geschwindigkeit bedruckt. Die maximale Druckgeschwindigkeit betrug 200 cm/s. Der Farbauftrag erfolgte bei einem Liniendruck von 35 kp/cm.

10 Bei der sogenannten Punktauswertung wird, vom ersten Rupfpunkt (also dem ersten Ausrißpunkt aus der Papierstreichmasse) ausgehend, der zehnte Rupfpunkt ausgezählt.

Die Trockenrupffestigkeit wird in cm/s, also der beim zehnten Rupfpunkt anliegenden Druckgeschwindigkeit angegeben.

15

- b) Rupffestigkeit bei Mehrfachbedruckung

Das Bedrucken der Teststreifen wurde mit konstanter Geschwindigkeit (1 m/s) durchgeführt und erfolgte bei einem Liniendruck von 200 N/cm.

20

Der Druckvorgang wird nach 30 s wiederholt. Als Rupffestigkeit wird die Anzahl von Durchgängen bis Rupfen auftritt angegeben.

- 25 C) Verklebungstest nach Mullen

Diese Prüfung wurde nur bei den Kartonbeschichtungen II durchgeführt.

30 Die aus dem Karton ausgeschnittenen Teststreifen (8 x 15 cm) wurden mit einem handelsüblichen Vinylacetatdispersion 20 mm überlappend verklebt und nach 60 min die Kraft in Kp zum Zerreißen der Klebnaht bestimmt.

35 Zweck der Prüfung ist festzustellen, ob wäßrige Kleber den beschichteten Karton gut benetzen und feste Verklebungen erhältlich sind.

- D) Bedruckbarkeit

40 Zur Beurteilung der Bedruckbarkeit wurden die auf eine 4-Farben Offsetdruckmaschine (Heidelberg) gedruckten Bögen fünf Personen zur Begutachtung vorgelegt. Bewertet wurde ein gleichmäßiger Druckausfall sowohl in Voll- als auch in Halbtönen.

45

## E) Randwinkel

Die Randwinkel wurden mit der Methode des aufgesetzten Tropfens mit Wasser bestimmt. Die Messung erfolgte nach verschiedenen Zeiträumen und wurde auf den Zeitpunkt  $t=0$  extrapoliert. Die Angabe erfolgt in Grad.

Zweck der Prüfung ist die Bestimmung der Hydrophilie der Beschichtung. Kleine Werte bedeuten gute Benetzung und Aufnahme von Wasser.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle

## Ergebnisse der Prüfungen

Versuch	Wegschlagtest A	IGT-Test Ba	Offsettest Bb	Verklebung C	Bedruckbarkeit D	Randwinkel E
1	schnell	> 200	> 6	-	ausgezeichnet	50
V2	langsam	> 200	> 6	-	mäßig	76
3	schnell	195	> 6	-	gut	52
V4	schnell	80	3	-	mäßig	41
5	schnell	> 200	> 6	-	gut	55
6	schnell	130	> 6	-	ausgezeichnet	34
V7	langsam	125	> 6	-	gut	63
8	schnell	123	> 6	-	gut	43
V9	schnell	50	3	-	schlecht	41
10	schnell	132	> 6	-	gut	52
11	schnell	> 200	5	123	gut	52
V12	langsam	186	5	130	mäßig	72
13	schnell	194	4	115	mäßig	48
V14	schnell	36	2	60	schlecht	43
15	schnell	> 200	5	127	gut	54

Wie aus der Ergebnistabelle ersichtlich, kann die günstige Eigenschaftskombination gute Rupffestigkeit und schnelles Farbwegschlagen und gute Wasseraufnahme, d.h. hydrophile Beschichtung, von den üblichen, nicht erfindungsgemäßen Bindern nicht erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Streichfarben führen zu relativ offenen Beschichtungen, die eine gute Penetration des Wassers ermöglichen. Dadurch wird ein homogener Farbfilm auf dem Papier erzeugt. Das gute Farbwegschlagverhalten ist besonders bei Mehrfachbeschichtungen von Vorteil, da hier häufig sehr dichte Beschichtungen entstehen. Übliche Papierstreichmassen verlangsamen das Farbwegschlagen oft so weit, daß es zu Abliegen der Druckfarbe im Stapel kommt.

Insbesondere bei Karton ist der hydrophile Charakter der Oberfläche von besonderem Vorteil, da Kleber auf wäßriger Basis gut benetzen und zu schnellen, dauerhaften Verklebungen führen. Die beschichteten Papiere weisen eine hohe Rupffestigkeit auf, die ein problemloses Verdrucken im Offset ermöglicht.

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von Papieren durch Offset-Druck, dadurch gekennzeichnet, daß die Papiere mit einer Papierstreichmasse beschichtet sind, welche ein Bindemittel mit einem Butadiengehalt von mindestens 65 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Papiere mit 2 g/m<sup>2</sup> bis 50 g/m<sup>2</sup> Papierstreichmasse beschichtet sind.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Bindemittels in der Papierstreichmasse 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Pigmentgehalt, beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bindemittel um ein Copolymerisat aus
  - 65 bis 98 Gew.-% Butadien,
  - 2 bis 35 Gew.-% einer C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl(meth)acrylats oder eines Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen
  - 0 bis 15 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Säure, eines Säureanhydrids oder eines Amids und
  - 0 bis 30 Gew.-% weiterer Monomerehandelt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel durch Emulsionspolymerisation hergestellt wird und eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 50 bis 200 hat.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Bindemittels durch Polymerisation der Monomeren in Gegenwart von 0 bis 1 Gew.-% Regler, bezogen auf das Bindemittel, erfolgt.
7. Mit einer Papierstreichmasse beschichtete Papiere, dadurch gekennzeichnet, daß die Papierstreichmasse ein Bindemittel mit einem Butadiengehalt von mindestens 65 Gew.-% enthält.
8. Verwendung von Papieren gemäß Anspruch 7 im Offset-Druck.
9. Im Offset-Druck-Verfahren bedruckte Papiere gemäß Anspruch 7.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/02526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B41M5/00 D21H19/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D21H B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 047 427 A (DRATZ RICHARD A) 31 July 1962 see the whole document	1-3,7-9
P,X	DE 195 12 999 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 12 October 1995 see claims; examples 6-8; table 2	1-4,7-9
X	US 4 950 711 A (SUWALA DAVID W ET AL) 21 August 1990 see examples 3A-3D	1-4,7-9
X	US 2 685 571 A (STINCHFIELD JOHN C ET AL) 3 August 1954 see column 4, line 43 - line 59	1-4,7-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 1996

Date of mailing of the international search report

2 8. 10. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, 0

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3047427	31-07-62	GB-A- 926650	
DE-A-19512999	12-10-95	FR-A- 2718471	13-10-95
		JP-A- 7324112	12-12-95
		JP-A- 7324113	12-12-95
US-A-4950711	21-08-90	US-A- 5141988	25-08-92
US-A-2685571	03-08-54	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/02526

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B41M5/00 D21H19/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 D21H B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 047 427 A (DRATZ RICHARD A) 31. Juli 1962 siehe das ganze Dokument	1-3,7-9
P,X	DE 195 12 999 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 12. Oktober 1995 siehe Ansprüche; Beispiele 6-8; Tabelle 2	1-4,7-9
X	US 4 950 711 A (SUWALA DAVID W ET AL) 21. August 1990 siehe Beispiele 3A-3D	1-4,7-9
X	US 2 685 571 A (STINCHFIELD JOHN C ET AL) 3. August 1954 siehe Spalte 4, Zeile 43 - Zeile 59	1-4,7-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Oktober 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28. 10. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sony, 0

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02526

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3047427	31-07-62	GB-A- 926650	
DE-A-19512999	12-10-95	FR-A- 2718471	13-10-95
		JP-A- 7324112	12-12-95
		JP-A- 7324113	12-12-95
US-A-4950711	21-08-90	US-A- 5141988	25-08-92
US-A-2685571	03-08-54	KEINE	